



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 199 574⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁷ C 10 L 1/00, C 10 M 171/00, C
07 C 9/22, G 01 N 33/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001115643/04, 06.06.2001

(24) Дата начала действия патента: 06.06.2001

(46) Дата публикации: 27.02.2003

(56) Ссылки: ЛЕЙСТЕР Л., БУИТАШ П. Химия в криминалистике. - М.: Мир, 1990, с.181-280. RU 2131603 C1, 10.06.1999. RU 2109796 C1, 27.04.1998. RU 2100411 C1, 27.12.1997. SU 1325057 A1, 23.07.1987. SU 1219639 A1, 23.08.1996. SU 191509 A, 14.03.1967. SU 642280 A, 15.01.1979. DE 4224301 A, 27.01.1994. EP 0201368 A1, 12.11.1986. WO 96/22343 A1, 25.07.1996.

(98) Адрес для переписки:
634021, г.Томск-21, пр. Академический, 3,
ИХН СО РАН, ПИО

(71) Заявитель:
Институт химии нефти СО РАН

(72) Изобретатель: Нехорошев С.В.,
Рубаник С.И., Нехорошев В.П., Туров Ю.П.

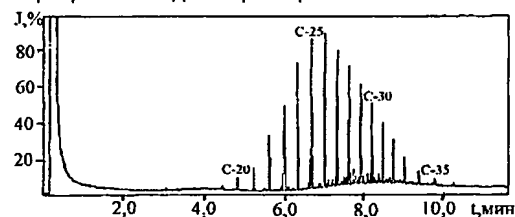
(73) Патентообладатель:
Институт химии нефти СО РАН

(54) ХИМИЧЕСКИЙ МАРКЕР

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтехимии, конкретно к соединениям, использующимся для скрытой маркировки веществ, материалов, изделий, и может быть применено при проведении различного типа экспертиз в торговых и промышленных предприятиях. Осуществляют введение n-алканов C₁₆-C₂₆ или их смесей непосредственно в состав маркируемых веществ (химические вещества или их смеси, дизельное топливо, керосин, парафины различных марок, вазелины, антикоррозионные составы, косметические или лекарственные препараты и т.д.) или приготовление композиций, содержащих

химический маркер, которые наносятся на упаковку изделий, вводятся в клеевые составы и др. составные части изделия. Достигается повышение эффективности маркировки и идентификации. 2 ил.



Хроматограмма исходного парафина
(растворитель - гексан)
Фиг. 1

RU 2 199 574 C1

RU 2 199 574 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 574** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 10 L 1/00, C 10 M 171/00, C 07 C 9/22, G 01 N 33/00**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001115643/04, 06.06.2001
 (24) Effective date for property rights: 06.06.2001
 (46) Date of publication: 27.02.2003
 (98) Mail address:
 634021, g.Tomsk-21, pr. Akademicheskij, 3,
 IKhN SO RAN, PIO

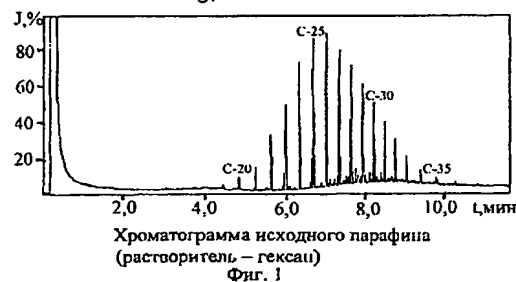
(71) Applicant:
 Institut khimii nefi SO RAN
 (72) Inventor: Nekhoroshev S.V.,
 Rubanik S.I., Nekhoroshev V.P., Turov Ju.P.
 (73) Proprietor:
 Institut khimii nefi SO RAN

(54) **CHEMICAL MARKER**

(57) **Abstract:**

FIELD: identification of commercial products. SUBSTANCE: invention relates to compounds used for hidden marking of substances, materials, and articles that can be applied when performing various-type expertises at commercial and industrial enterprises. For that aim, C16-C26-n-alkanes, individually or as mixtures, are introduced directly into substances to be marked (chemicals, diesel fuel, kerosene, paraffins, Vaselines, anticorrosive compositions, cosmetic and therapeutic preparations, etc.) or chemical marker-containing compositions are prepared and put on product packaging or are

introduced into adhesive formulations or other constituents of products. EFFECT: increased efficiency of marking and identification. 2 dwg, 4 ex



RU 2 199 574 C1

RU 2 199 574 C1

Изобретение относится к нефтехимии, конкретно к соединениям, используемым для скрытой маркировки веществ, материалов, изделий, и может быть применено при проведении различного типа экспертиз в торговых и промышленных предприятиях.

Известно применение специальных соединений, использующихся для скрытой маркировки веществ, материалов и изделий с целью их идентификации, определения путей их распространения на рынке, установления места их изготовления и подтверждения факта контактного взаимодействия [Митричев В.С. Криминалистическая экспертиза материалов, веществ и изделий. Изд. Саратовского университета, 1980, с. 9-90.]. В качестве химического маркера используют жидкую краску, которая имеет в видимой области спектра характерные полосы поглощения [Лейстнер Л., Буйташ П. Химия в криминалистике. М., Мир, 1990, с. 181-280]. Краска содержит флуоресцин, периновые красители, Белофоры различных марок, производные кумарина или 1,3,5-трифенилпиразолина [Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1984, с. 546-551]. Краска фасуется в специальные пакеты из тонкого синтетического материала, которые после разрыва оставляют следы краски на веществах, материалах и изделиях. Экспертиза таких маркированных изделий позволяет обосновать заключение по интересующим вопросам.

Недостатками известного химического маркера являются возможность его удаления с материалов и изделий раствором соляной кислоты или органическими растворителями [Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1984, с. 546-551], невозможность получения однозначных выводов по результатам анализа, т.к. многие органические вещества характеризуются собственной люминесценцией, например парафин, вазелиновое масло, сосновая смола, минеральные масла, канифоль, битум и т.д., что существенно осложняет идентификацию введенного маркера [Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия, т. 1. М., Химия, 1990, с. 352-363].

Задача изобретения - повышение эффективности маркировки и идентификации введенных соединений за счет применения н-алканов $C_{16}-C_{26}$ или их смесей в качестве химического маркера при скрытой маркировке веществ, материалов и изделий.

Технический результат достигается введением н-алканов $C_{16}-C_{26}$ или их смесей непосредственно в состав маркируемых веществ (химические вещества или их смеси, дизельное топливо, керосин, парафины различных марок, вазелины, антикоррозионные составы, косметические или лекарственные препараты и т.д.) или приготовлением композиций, содержащих химический маркер, которые наносятся на упаковку изделий, вводятся в клеевые составы и др. составные части изделия. Обнаружение и однозначная идентификация химического маркера проводится с использованием газожидкостной хроматографии (ГЖХ) или

хромато-масс-спектрометрии.

В качестве химического маркера используют н-алканы марки "ч", содержащие в цепи от 16 до 26 атомов углерода, которые получают синтетическими методами с использованием магнийорганических соединений, по методу Вюрца или восстановлением алкенов [Петров А.А. Химия алканов. М. Наука, 1974, 244 с.]. Они представляют собой бесцветные, твердые вещества с температурами плавления 18,1-57,0°C и температурами кипения от 287,1 до 262°C (15 мм рт. ст.). Алканы, содержащие 15 и меньшее количество атомов углерода не используются в качестве химического маркера, т.к. они являются жидкими при нормальных условиях, легко улетучиваются при использовании и содержатся в значительных количествах в нефтепродуктах с температурами кипения до 300°C, а алканы, содержащие 27 и более атомов углерода, являются труднодоступными и дорогостоящими веществами. Предлагаемый химический маркер соответствует требованиям, необходимым для его применения:

- имеет строго индивидуальный, трудноповторимый и не изменяющийся при длительном хранении состав;
- определяется в относительно низких концентрациях в пределах 1,0-5,0 мас.% широко распространенным методом ГЖХ;
- не имеет токсических свойств;
- имеет большое количество вариантов состава маркера, что исключает возможность его повторения или случайного совпадения;
- легко изготавливается в лабораторных условиях и просто маскируется под серийные вещества, материалы и изделия.

Особенностью предлагаемого химического маркера является возможность его использования для маркировки сложных смесей органических соединений, например нефтепродуктов. Это объясняется тем, что относительное содержание нормальных предельных углеводородов в нефтепродуктах, в схеме производства которых всегда присутствует дистилляция, близко к нормальному Гауссову распределению. Введение предлагаемого химического маркера определенного состава нарушает Гауссово распределение алканов в нефтепродукте и соотношение отдельных компонентов смеси становится нетипичным (аномальным), что хорошо заметно при исследовании смесей методом капиллярной газожидкостной хроматографии. В качестве химического маркера можно использовать один индивидуальный алкан для маркировки простых веществ или смесь 2-3 алканов, содержащих $C_{16}-C_{26}$. Использование н-алканов $C_{16}-C_{26}$ в качестве химического маркера для веществ, материалов и изделий в литературе не описано. Введение большего количества указанных углеводородов в качестве химического маркера увеличивает количество аномальных пиков на хроматограмме, что повышает достоверность определения маркированных веществ, материалов и изделий. Количество вариантов маркировок зависит от числа индивидуальных алканов в химическом маркере. Например, использование указанных одиннадцати н-алканов в качестве химического маркера позволяет получить 4096 вариантов

маркировки, которые сразу отличаются друг от друга уже по виду хроматограмм.

Изобретение поясняется на примерах применения *n*-алканов C_{16} - C_{26} в качестве химического маркера веществ, материалов и изделий.

Пример 1. В качестве нефтепродукта, подвергающегося химической маркировке, используют очищенный парафин технического назначения марки "Т" с температурой плавления 52°C и содержанием масла 2,3%. Парафин по качеству соответствует ГОСТ 23683-94. В двугорлую колбу объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой и обогревом, загружают 50,0 г парафина марки "Т", 2,5 г *n*-докозана $C_{22}H_{46}$ и 4,0 г *n*-тетракозана $C_{24}H_{50}$. Смесь нагревают до 80°C , выдерживают при этой температуре до полного расплавления смеси, затем включают мешалку и перемешивают расплав 15 мин. Маркированный таким образом парафин переливают в химический стакан и охлаждают до комнатной температуры. Для съемки хроматограмм приготавливают 1%-ные растворы исходного и маркированного парафина в гексане.

Условия хроматографического анализа: лабораторный газовый хроматограф "Fisons-GC 8000", детектор - ПИД; колонка капиллярная "HP-Ultra-1" длиной 12,5 м, диаметром 0,2 мм с толщиной неподвижной фазы 0,33 мкм; газ-носитель - гелий; инжектор с делением потока 1:20; скорость газа-носителя 1,0 мл/мин; объем пробы 1,0 мкл; температура инжектора 280°C ; температура детектора 310°C ; температурная программа термостата - 1 мин при 100°C , затем подъем температуры со скоростью 10 град/мин до 300°C и выдерживаем 10 мин при 300°C . Хроматограммы исходного и маркированного парафинов приведены на фиг.1 и 2. На фиг. 1 содержание нормальных предельных углеводородов в исходном парафине, начиная с углеводорода с наименее короткой углеродной цепью (в зависимости от сорта парафина C_{18} - C_{20}), сначала повышается и по достижении максимума в середине фракции (C_{23} - C_{27}) начинает равномерно снижаться до C_{34} - C_{36} грамма парафина с химическим маркером (фиг.2), резко отличается от исходного образца своей атипичностью и четкой индивидуализацией введенных углеводородов. Парафины с таким углеводородным составом в природных веществах, нефтепродуктах, материалах и изделиях не встречаются. Парафин с химическим маркером и исходный образец просто различаются между собой по внешнему виду хроматограмм.

Маркированный парафин хорошо прилипает к одежде, другим материалам и изделиям, а также кожным покровам руки человека, контактирующего с ним. В качестве растворителя для снятия маркированного парафина с поверхности используют любой низкокипящий углеводород (гексан, гептан, циклогексан, бензол и др.), а затем определяют наличие маркера хроматографическим методом. Все материалы и изделия, меченные или изготовленные с использованием

маркированного парафина, после одного года хранения на открытом воздухе сохранили химический парафиновый маркер, легко определяемый методом хроматографии: гидрофобная бумага, кожаные изделия, мебель, ткани, спички, свечи, гидрофобное парафиновое покрытие зарядов взрывчатых веществ.

Применение меченного химическим маркером на основе *n*-алканов C_{16} - C_{26} пищевого парафина (марки П-1, П-2, П-3) или вазелина медицинского (ГОСТ 3582-59) позволяет маркировать аналогичным образом пищевые продукты, лекарственные и косметические средства.

Пример 2. Маркировку порошка препарата растительного происхождения (экстракт табачных листьев) производят следующим образом. В 75 мл гексана растворяют 5,0 г маркированного по примеру 1 парафина. 10 г силикагеля марки АСК измельчают в фарфоровой ступке, переносят в химический стакан и заливают приготовленным раствором парафина в гексане. Смесь интенсивно перемешивают до полного поглощения раствора силикагелем. Полученный порошок рассыпают тонким слоем на стеклянной пластинке, сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 35°C в течение 2 ч до полного исчезновения запаха гексана. Приготовленный носитель с химическим маркером маскируют по цвету под препарат. Носитель окрашивают 5,0 мл холодного чайного экстракта при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в светло-коричневый цвет и сушат на воздухе. В массу препарата добавляют 1,0 мас.% окрашенного силикагеля с химическим маркером, смесь перемешивают. Полиэтиленовую упаковку препарата маркируем 0,5 г порошка силикагеля. Предлагаемый химический маркер позволяет однозначно определить всех пользователей препаратом по частицам силикагеля на одежде и руках, а также пути распространения препарата и его первоначальный источник. Методика исследования включает экстракцию меченого парафина гексаном и сравнение хроматограмм полученных экстрактов.

Пример 3. Растворяют 1,0 мас.%, *n*-гексадекана $C_{16}H_{34}$ в осветительном керосине марки КС-25 с пределами выкипания 150 - 280°C . Хроматографический анализ исходного и меченого химическим маркером керосина проводят в условиях примера 1. Сравнение хроматограмм показывает наличие аномального пика введенного маркера (гексадекана). С использованием исходного и маркированного керосинов проводят два экспериментальных пожара, которые затем тушат огнетушителем. В остатках жидкостей после пожаров проводят определение химического маркера (гексадекана) методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Анализ методом ГЖХ проводят аналогично примеру 1. Результаты анализа показывают, что в остатках жидкости после пожара с использованием исходного керосина на хроматограмме отсутствует аномальный пик химического маркера. В остатках жидкости после пожара с маркированным керосином присутствует аномальный пик химического маркера, причем его относительная

интенсивность вследствие испарения легких фракций увеличилась в два раза. Для подтверждения структуры соединения аномального пика на хроматограмме проводим хромато-масс-спектрометрический анализ.

Условия анализа: хроматограф фирмы "Perkin-Elmer" модель "Autosystem XL". Смесь разделяют на кварцевой капиллярной колонке PE-35MS с внутренним диаметром 0,18 мм и длиной 20 м в следующих условиях: неподвижная фаза - метилсиликоновая жидкость; газ-носитель - гелий; температура испарителя и интерфейса 300 °С; начальная температура термостата 50 °С с выдержкой в изотермическом режиме 5 мин, затем нагрев сначала со скоростью 5 град/мин⁻¹ до 250 °С, а затем со скоростью 10 град/мин⁻¹ до 300 °С с последующей выдержкой в изотермическом режиме 10 мин; объемная скорость газа-носителя - 0,3 мл/мин⁻¹; объем пробы - 0,5 мкл; анализ выполняли с делением потока 1:30. Используют масс-селективный квадрупольный детектор фирмы "Perkin-Elmer" модель "TurboMass". Ионизацию проводят электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Для идентификации хроматографических пиков экспериментальные масс-спектры сопоставляют с масс-спектрами каталога (EPA NiH, USA), а также используют эмпирические спектроструктурные корреляции [Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М., Химия, 1986, 312 с.; Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., Мир, 1964, 347 с.].

По результатам хромато-масс-спектрометрического исследования аномального пика содержащееся вещество идентифицируют как гексадекан - введенный химический маркер. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с массовым числом 226 и интенсивные пики осколочных ионов:

Массовое число: 39; 41; 42; 43; 55; 56; 57; 70; 71; 85; 226.

Интенсивность, %: 135; 590; 160; 1000; 261; 159; 936; 105; 508; 349; 190.

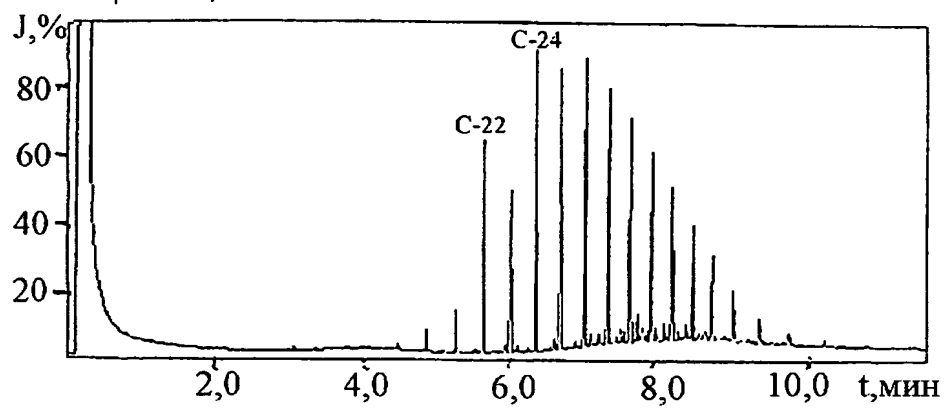
Масс-спектр аномального пика полностью совпадает с масс-спектром гексадекана из каталога.

Пример 4. В реактор с мешалкой и электрообогревом загружают 100 г смазки пушечной марки ПВК производства Оренбургского НПЗ с температурой каплепадения 62 °С. Реактор нагревают до 80 °С, выдерживают 20 мин до полного расплавления смазки, включают мешалку и загружают 2,0 г н-тетракозана C₂₄H₅₀ и 1,0 г н-гексакозана C₂₆H₅₄. Температура каплепадения смазки с химическим маркером, измеренная в специальном приборе по ГОСТ 19537-93, не изменилась, что свидетельствует о малой чувствительности этого показателя к введенному химическому маркеру. Хроматограммы исходной и маркированной смазки ПВК снимают в условиях примера 1, но при температуре испарителя 360 °С. На хроматограмме четко выделяются два аномальных пика химического маркера н-тетракозана и н-гексакозана в маркированной смазке. Приготовленная маркированная смазка используется для антикоррозионной защиты различных изделий из металла: деталей автомобилей, бытовых приборов и инструментов, оружия, боеприпасов и т. д. Методом ГЖХ введенный химический маркер легко обнаруживается без изменений после одного года хранения, а на поверхности инструментов - после эксплуатации их в течение этого периода. На поверхности материалов (бумага, деревянный стол, тканевые материалы), которые имели контактное взаимодействие с инструментом, остаются следы смазки с химическим маркером, четко отличающиеся по двум аномальным пикам на хроматограммах.

Таким образом, предлагаемый химический маркер на основе н-алканов C₁₆-C₂₆ удовлетворяет предъявляемым требованиям, однозначно идентифицируется в сложных смесях соединений и может использоваться для маркировки практически любых веществ, материалов и изделий.

Формула изобретения:

Применение н-алканов C₁₆-C₂₆ или их смесей в качестве химического маркера.



Хроматограмма парафина с химическим маркером:
докозан + тетракозан (растворитель – гексан)
Фиг. 2

RU 2199574 C1

RU 2199574 C1